

|                                             |                                                                                                         |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )                   | (19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)                                                   |
| (12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )                    | (12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)                                         |
| (11) 【公開番号】 特開平 1 1 - 3 2 3 3 2 3           | (11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 323323 |
| (43) 【公開日】 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 1 1 月 2 6 日 | (43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) November 26 day                           |
| (54) 【発明の名称】 発光材料                           | (54) [Title of Invention] LIGHT-EMITTING MATERIAL                                                       |
| (51) 【国際特許分類第 6 版】                          | (51) [International Patent Classification 6th Edition]                                                  |
| C09K 11/06 610                              | C09K 11/06 610                                                                                          |
| H05B 33/14                                  | H05B 33/14                                                                                              |
| 【 F I 】                                     | [FI]                                                                                                    |
| C09K 11/06 610                              | C09K 11/06 610                                                                                          |
| H05B 33/14 B                                | H05B 33/14 B                                                                                            |
| 【審査請求】 未請求                                  | [Request for Examination] Examination not requested                                                     |
| 【請求項の数】 4                                   | [Number of Claims] 4                                                                                    |
| 【出願形態】 O L                                  | [Form of Application] OL                                                                                |
| 【全頁数】 1 1                                   | [Number of Pages in Document] 11                                                                        |
| (21) 【出願番号】 特願平 1 0 - 1 3 8 8 2 9           | (21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 10 - 138829                                      |
| (22) 【出願日】 平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 5 月 2 0 日   | (22) [Application Date] 1998 (1998) May 20 day                                                          |
| (71) 【出願人】                                  | (71) [Applicant]                                                                                        |
| 【識別番号】 0 0 0 0 0 3 1 9 3                    | [Applicant Code] 00000 31 93                                                                            |
| 【氏名又は名称】 凸版印刷株式会社                           | [Name] TOPPAN PRINTING CO. LTD. (DB 69-053-6271)                                                        |
| 【住所又は居所】 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号              | [Address] Tokyo Taito-ku Taito 1-5-1                                                                    |
| (72) 【発明者】                                  | (72) [Inventor]                                                                                         |
| 【氏名】 榊 祐一                                   | [Name] Sakaki Yuichi                                                                                    |
| 【住所又は居所】 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号<br>凸版印刷株式会社内 | [Address] Inside of Tokyo Taito-ku Taito 1-5-1 Toppan Printing Co. Ltd. (DB 69-053-6271)                |
| (72) 【発明者】                                  | (72) [Inventor]                                                                                         |
| 【氏名】 伊藤 祐一                                  | [Name] Ito Yuichi                                                                                       |
| 【住所又は居所】 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号              |                                                                                                         |

(57) 【要約】

【課題】高い耐熱性、及び経時安定性を有する青色発光材料を提供すること。

【解決手段】本発明の発光材料は、アントラセン環を基本骨格とする誘導体であり、下記一般式(1)に示されることを特徴とする発光材料。

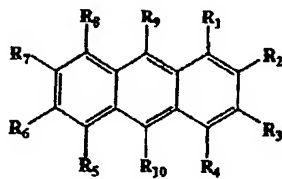
【化1】(式中、 $R_1 \sim R_8$  は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。 $R_9$  および  $R_{10}$  は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】アントラセン環を基本骨格とする、下記一般式(1)に示されることを特徴とする発光材料。

【化1】

一般式(1)



(式中、 $R_1 \sim R_8$  は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。 $R_9$  および  $R_{10}$  は、アルキル基およびアルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基を表す。)

【請求項2】アントラセン環を基本骨格とする、下記一般式(2)に示されることを特徴とする発光材料。

(57) [Abstract]

[Problem] Offer blue light-emitting material which possesses high heat resistance, and stability over time.

[Means of Solution] Light-emitting material where light-emitting material of this invention, with derivative which designates anthracene ring as basic skeleton, is shown in below-mentioned General Formula (1) and densely makes feature.

[Chemical Formula 1] (In Formula,  $R_1$  to  $R_8$ , shows hydrogen atom, alkyl group and alkoxy group.  $R_9$  and  $R_{10}$ , display optionally substituted naphthyl group, anthryl group, phenanthryl group, the biphenyl group and terphenyl group which are chosen from alkyl group and alkoxy group.)

[Claim(s)]

[Claim 1] Anthracene ring is designated as basic skeleton, light-emitting material which is shown in the below-mentioned General Formula (1) and densely makes feature.

[Chemical Formula 1]

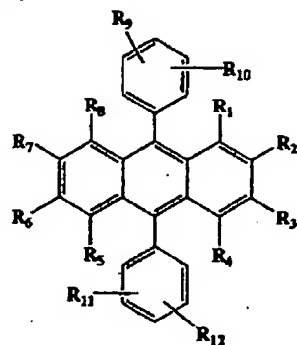
(In Formula,  $R_1$  to  $R_8$ , shows hydrogen atom, alkyl group and alkoxy group.  $R_9$  and  $R_{10}$ , display optionally substituted naphthyl group, anthryl group, phenanthryl group, the biphenyl group and terphenyl group which are chosen from alkyl group and alkoxy group.)

[Claim 2] Anthracene ring is designated as basic skeleton, light-emitting material which is shown in the below-mentioned General Formula (2) and densely makes feature.

【化 2】

[Chemical Formula 2]

一般式 (2)



(式中、 $R_1 \sim R_8$  は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。 $R_9 \sim R_{12}$  は、アルキル基およびアルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基を表す。)

(In Formula,  $R_1$  to  $R_8$ , shows hydrogen atom, alkyl group and alkoxy group.  $R_9$  to  $R_{12}$ , displays optionally substituted phenyl group, naphthyl group, anthryl group, phenanthryl group, the biphenyl group and terphenyl group which are chosen from alkyl group and alkoxy group. )

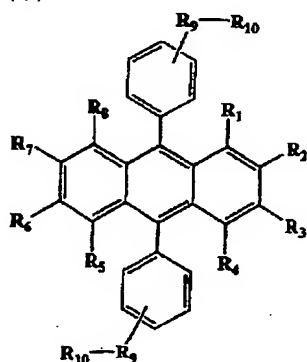
【請求項 3】アントラセン環を基本骨格とする、下記一般式 (3) に示されることを特徴とする発光材料。

[Claim 3] Anthracene ring is designated as basic skeleton, light-emitting material which is shown in the below-mentioned general formula (3) and densely makes feature.

【化 3】

[Chemical Formula 3]

一般式 (3)



(式中、 $R_1 \sim R_8$  は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。 $R_9$  は、オキサゾール環、オキサジアゾール環、チオフェン環に代表される複素環化合物を表す。 $R_{10}$  は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基を表す。)

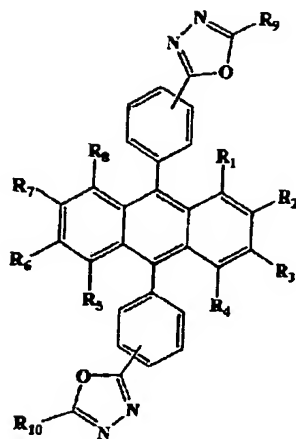
(In Formula,  $R_1$  to  $R_8$ , shows hydrogen atom, alkyl group and alkoxy group.  $R_9$  displays heterocyclic compound which is represented in oxazole ring, the oxadiazole ring and thiophene ring.  $R_{10}$ , displays optionally substituted phenyl group, naphthyl group and biphenyl group which are chosen from alkyl group and alkoxy group. )

【請求項 4】請求項 (3) に記したアントラセン環を基本骨格とする発光材料において、下記一般式 (4) に示されることを特徴とする発光材料。

[Claim 4] Light-emitting material which is shown in below-mentioned general formula (4) in light-emitting material which designates anthracene ring which was inscribed to Claim (3) as the basic skeleton, densely

## 【化 4】

## 一般式 (4)



(式中、 $R_1 \sim R_8$  は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。 $R_9$  および  $R_{10}$  は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は発光材料に係わり、有機薄膜EL素子などに代表される表示素子の発光材料、紫外線励起による蛍光材料などに適用可能な有機発光材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 有機薄膜EL素子は、エレクトロルミネッセンス（以下ELという）現象を利用した有機材料が発光源となる発光素子であり、次世代の自発光型平面表示素子や平面光源として期待されている。この有機EL素子の研究は1960年代のアントラセンの単結晶を用いた素子を起源とし、多種多様な有機薄膜を利用した研究を経た後、イーストマン・コダック社のC. W. Tangらによる画期的な積層型素子が報告（特開昭59-194393号公報、特開昭63-264692号公報、特開昭63-295695号公報、アプライド・フィジックス・レター第51巻第12号第913頁（1987年）、およびジャーナル・オブ・アプライドフィジックス第65巻第9号第3610頁（1989年）等）に開示されている）されるに至って、活発な研究開発活動が展開されてきている。

makes feature.

## [Chemical Formula 4]

(In Formula,  $R_1$  to  $R_8$ , shows hydrogen atom, alkyl group and alkoxy group.  $R_9$  and  $R_{10}$ , display optionally substituted phenyl group, naphthyl group and biphenyl group which are chosen from alkyl group and alkoxy group.)

## [Description of the Invention]

## [0001]

[Technological Field of Invention] This invention relates to light-emitting material, regards applicable organic light-emitting material in light-emitting material of the display element which is represented in organic thin film electroluminescent element etc and with ultraviolet light excitation the fluorescent material etc.

## [0002]

[Prior Art] Organic thin film electroluminescent element with luminescent element where organic material which utilizes electroluminescence (EL below you call) phenomenon becomes light-emitting source, is expected as luminescent flat display element and planar light source of the next generation. Research of this organic electroluminescent element designates element which uses single crystal of the anthracene of 1960 era as origin, after passing research which utilizes multipurpose organic thin film, active research development activity has been developed with C.W. Tang and others of Eastman \* Kodak corporation epoch-making laminated type element it is made to report (It is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Showa 59 - 194393 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication

【0003】前述したC. W. Tangらが作製した有機薄膜EL素子は、透明な基板上に陽極、有機正孔注入輸送層、有機発光層、及び陰極を積層させた素子構成となっている。素子の作製方法としては、ガラスや樹脂フィルム等の透明な絶縁性の基板上に、インジウムとスズの複合酸化物（以下、ITOという）からなる透明導電膜を陽極として蒸着法またはスパッタリング法等により形成し、この上に銅フタロシアニンやテトラアリーールジアミン化合物等に代表される有機正孔注入輸送材料の単層膜または多層膜を、有機正孔注入輸送層として100nm程度以下の厚さで蒸着法により形成する。次に、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（以下Alqという）等の有機蛍光体材料を、有機発光層として100nm程度以下の厚さで蒸着法により形成する。この有機発光層上に、アルミニウム：リチウム（Al：Li）、マグネシウム：銀（Mg：Ag）等の合金を、共蒸着法により厚さ200nm程度の陰極として形成することにより有機薄膜EL素子が作製される。

【0004】以上のようにして作製される有機薄膜EL素子においては、電極間に直流低電圧を印加することにより、陽極からプラスの電荷（正孔）が、陰極からはマイナスの電荷（電子）が有機発光層に注入される。注入された正孔と電子は印加された電場により有機薄膜中を移動し、ある確率で薄膜中で再結合する。この際に放出されたエネルギーが有機蛍光体を励起させる。形成された励起子は、その有機蛍光体が有する発光量子収率の割合だけ外部に光を放出して基底状態に戻る。この有機蛍光体の励起子から発する蛍光を利用した素子が有機薄膜EL素子である。なお、この素子に印可する直流低電圧は、通常、10～30V程度であり、陰極にMg：Ag合金を用いたEL素子では、10000cd/m<sup>2</sup>以上の輝度が得られている。

【0005】しかしながら、上述の有機薄膜EL素子に利用されている発光材料の大半は、発光色が緑また

Showa 63 - 264692 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 63 - 295695 disclosure, Applied \* physics \* letter Vol. 51 12th number 9th 13 page (1987), and journal \* of \* Applied physics Vol. 65 9th number 3rd 610 page (1989) etc. ) up to reaching.

[0003] Organic thin film electroluminescent element which C.W. Tang and others which you mention earlier produces, has become element configuration which anode, organic positive hole injection transport layer, organic luminescent layer, the and cathode laminate is done on transparent substrate. As preparation method of element, it forms with thickness of 100 nm extent or less with the vapor deposition method on glass and resin film or other transparent insulating substrate, it forms with vapor deposition method or the sputtering method etc indium and with transparent conductive film which consists of composite oxide (Below, ITO you call) of tin as anode, with monolayer film or multilayer film of organic positive hole injection transport material which on this is represented in copper phthalocyanine and tetra aryl diamine compound etc, as the organic positive hole injection transport layer. It forms with thickness of 100 nm extent or less with vapor deposition method next, with the tris (8 - quinolinol) aluminum (Alq below you call) or other organic phosphor material, as organic luminescent layer. On this organic luminescent layer, organic thin film electroluminescent element is produced aluminum : lithium (Al : Li) and magnesium : silver (Mg : Ag) or other alloy, with the codeposition method as cathode of thickness 200 nm extent by forming.

[0004] From anode electric charge (positive hole) of plus, from cathode electric charge (electron) of the minus is filled in organic luminescent layer by applying doing direct current low voltage between the electrode regarding organic thin film electroluminescent element which is produced like above. positive hole and electron which were filled move through organic thin film due to electric field which applying is done, with a certain probability recombination do in thin film. energy which is discharged to this occasion excitation does the organic phosphor. exciton which was formed just ratio of amount of luminescence child yield which the organic phosphor has discharging light to outside, returns to ground state. element which utilizes fluorescence which is given out from exciton of this organic phosphor is organic thin film electroluminescent element. Furthermore, as for direct current low voltage which impression is done, the usually, with 10 to 30V extent, with electroluminescent element which uses Mg : Ag alloy for the cathode, luminance of 10000 cd/m<sup>2</sup> or higher is acquired in this element.

[0005] But, as for majority of light-emitting material which is utilized in the above-mentioned organic thin film

は黄色であり、フルカラー表示に必要な青色および赤色発光材料を用いたEL素子の報告例は限られている。

【0006】有機材料を利用した青色発光のEL素子は、W. Helfrichらのアントラセン結晶を用いた素子に始まり（フィジカル・レビュー・レター第14巻229頁（1965））、近年では、発光材料としてテトラフェニルブタジエンを用いた100 cd/m<sup>2</sup>以上の輝度を示す素子の報告（特開昭59-194393号公報）や、ジスチリルベンゼン誘導体を発光材料として用いた輝度800 cd/m<sup>2</sup>以上の青緑色の発光を示す素子が報告されている（特公平7-119407号公報）。また、発光材料としてアクリドン系化合物を用いた素子からは、2500 cd/m<sup>2</sup>以上の青色発光が報告されている（特開平8-67873号公報）。

【0007】このような青色の発光材料は、緑や黄色の発光材料に比べ報告例が少なく、材料の研究開発も遅れているといえる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、有機薄膜EL素子において青色発光材料として用いられてきた材料は報告例も少なく、求められている特性を必ずしも満足させているわけではない。現在、優れた青色発光効率を有した耐久性の高い発光材料の開発が期待されている。

【0009】アントラセンは、それ自身が青色の蛍光を発するために青色発光材料として期待できる。しかし、アントラセンは結晶化をおこしやすく、薄膜として表示素子に利用することは困難である。このために、アントラセン環に置換基を導入して結晶化を抑制する必要がある。導入する置換基を選択することで、熱的安定性や薄膜とした際の経時安定性を向上させた青色の蛍光を発するアントラセン誘導体が期待できる。さらには、電荷輸送性を有する置換基を導入することで、電荷輸送性を兼ねた発光材料、または電荷輸送材料としても期待できる。置換基を導入することで、アントラセン誘導体単独の膜を発光層として用いることも可能となり、さらには、他の青色発光材料のホスト材料としても期待できる。

electroluminescent element, emission color is limited with green or theyellow, as for reported example of electroluminescent element which uses blue and the red color light-emitting material which are necessary for full color display.

[0006] Electroluminescent element of blue light emission which utilizes organic material starts in element which uses anthracene crystal of W. Helfrich and others and (physical \* review \* letter Vol. 14 229 page (1965)), recently, report of element which shows luminance of 100 cd/m<sup>2</sup> or higher which uses tetra phenyl butadiene as light-emitting material (Japan Unexamined Patent Publication Showa 59 - 194393 disclosure) and, element which shows light emission of blue green color of the luminance 800 cd/m<sup>2</sup> or higher which uses di styryl benzene derivative as light-emitting material is reported, (Japan Examined Patent Publication Hei 7 - 119407 disclosure). In addition, blue light emission of 2500 cd/m<sup>2</sup> or higher is reported from element which uses acridone compound as light-emitting material, (Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 67873 disclosure).

[0007] As for light-emitting material of this kind of blue, reported example is less in comparison with light-emitting material of green and yellow, you can say that also research and development of material is late.

[0008]

[Problems to be Solved by the Invention] Like above, in organic thin film electroluminescent element it is not case that always it satisfies the characteristic where material which is used as blue light-emitting material reported example is little, is sought. Presently, development of light-emitting material where durability which possesses the blue light emission efficiency which is superior is high is expected.

[0009] You can expect anthracene, because that itself gives out fluorescence of the blue as blue light-emitting material. But, it is difficult anthracene crystallization derrick up to be easy, to utilize in display element as thin film. Because of this, introducing substituent into anthracene ring, it is necessary to control crystallization. By fact that substituent which it introduces is selected, case where it makes thermal stability and thin film anthracene derivative which gives out the fluorescence of blue which improves can expect stability over time. Furthermore, by fact that substituent which possesses charge transport characteristic is introduced, as light-emitting material or electric charge transport material which combines charge transport characteristic you can expect. By fact that substituent is introduced, also it becomes possible, furthermore, to use film of anthracene derivative alone as luminescent layer as host material of other blue light-emitting material can expect.

【0010】本発明の目的は、様々な置換基をアントラセン環に導入することで結晶化を抑制し、単独の薄膜としても発光層に用いることができ、他の青色発光材料のホスト材料としても用いることが可能な、優れた耐熱性、経時安定性を有するアモルファス性の青色発光材料を提供することにある。

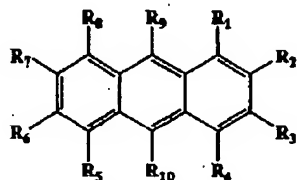
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、アントラセン環を基本骨格とする誘導体であり、下記一般式(1)に示されることを特徴とする発光材料を提供するものである。

【0012】

【化5】

一般式(1)



【0013】(式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>8</sub> は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。R<sub>9</sub> および R<sub>10</sub> は、アルキル基およびアルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基を表す。)

【0014】本発明は、アントラセン環を基本骨格とする、下記一般式(2)に示されることを特徴とする発光材料を提供するものである。

【0015】

[0010] It is to offer blue light-emitting material of amorphous which possesses heat resistance and the stability over time where object of this invention controls crystallization by fact that various substituent are introduced into anthracene ring, also be able to use for luminescent layer as thin film of alone, as host material of other blue light-emitting material uses and possibility, is superior densely.

[0011]

[Means to Solve the Problems] It is something which offers light-emitting material where this invention, with derivative which designates anthracene ring as basic skeleton, is shown in the below-mentioned General Formula (1) and densely makes feature.

[0012]

[Chemical Formula 5]

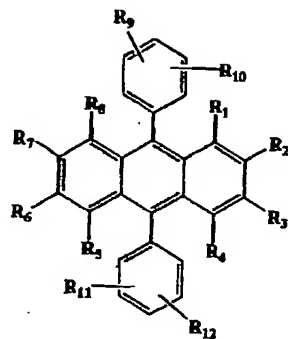
[0013] (In Formula, R<sub>1</sub> to R<sub>8</sub>, shows hydrogen atom, alkyl group and alkoxy group. R<sub>9</sub> and R<sub>10</sub>, display optionally substituted naphthyl group, anthryl group, phenanthryl group, the biphenyl group and terphenyl group which are chosen from alkyl group and alkoxy group. )

[0014] This invention designates anthracene ring as basic skeleton, it is something which offers light-emitting material which is shown in below-mentioned General Formula (2) and densely makes feature.

[0015]

【化6】

一般式(2)



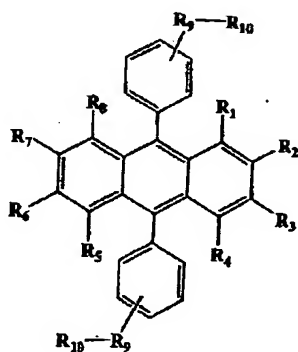
【0016】(式中、 $R_1 \sim R_8$  は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。 $R_9 \sim R_{12}$  は、アルキル基およびアルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基を表す。)

【0017】本発明は、アントラセン環を基本骨格とする発光材料において、下記一般式(3)に示されることを特徴とする発光材料を提供するものである。

【0018】

【化7】

一般式(3)



【0019】(式中、 $R_1 \sim R_8$  は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。 $R_9$  は、オキサゾール環、オキサジアゾール環、チオフェン環に代表される複素環化合物を表す。 $R_{10}$  は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基を表す。)

【0020】本発明は、前記一般式(3)に記したア

[Chemical Formula 6]

[0016] (In Formula,  $R_1$  to  $R_8$ , shows hydrogen atom, alkyl group and alkoxy group.  $R_9$  to  $R_{12}$ , displays optionally substituted phenyl group, naphthyl group, anthryl group, phenanthryl group, the biphenyl group and terphenyl group which are chosen from alkyl group and alkoxy group. )

[0017] It is something which offers light-emitting material where this invention is shown in the below-mentioned general formula (3) in light-emitting material which designates anthracene ring as the basic skeleton, densely makes feature.

[0018]

[Chemical Formula 7]

[0019] (In Formula,  $R_1$  to  $R_8$ , shows hydrogen atom, alkyl group and alkoxy group.  $R_9$  displays heterocyclic compound which is represented in oxazole ring, the oxadiazole ring and thiophene ring.  $R_{10}$ , displays optionally substituted phenyl group, naphthyl group and biphenyl group which are chosen from alkyl group and alkoxy group. )

[0020] It is something which offers light-emitting materi

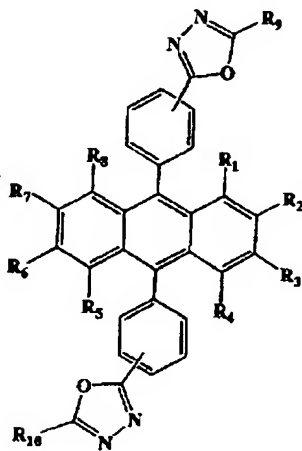


ントラセン環を基本骨格とする発光材料において、下記一般式(4)に示されることを特徴とする発光材料を提供するものである。|

【0021】

【化8】

一般式(4)



【0022】(式中、 $R_1 \sim R_8$  は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示す。 $R_9$  および  $R_{10}$  は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基を表す。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の青色発光材料は、アントラキノ誘導体とハロゲン化アリール化合物を反応させ、これを脱水環化させることにより得られたものである。例えば、アントラキノ誘導体とハロゲン化アリール化合物をジエチルエーテル溶媒中においてブチリチウムを用いて反応させ、得られた化合物を酸性条件下でヨウ化カリウム、ホスフィン酸ナトリウムを用いて脱水環化させることにより合成することができる。

【0024】本発明のアントラセン環を基本骨格とする青色発光材料は、アントラセン環自身が青色蛍光を発することから青色の蛍光が期待でき、導入する置換基によって発光効率を高くすることも可能となる。また、置換基を導入することで、薄膜として利用する際の熱的安定性や経時安定性を向上させることもできる。さらには、電荷輸送性を有する置換基を導入することで、電荷輸送材料としての機能を同時に担う材料を得ることも可能である。|

al where this invention is shown in the below-mentioned general formula (4) in light-emitting material which designates anthracene ring which was inscribed to aforementioned general formula (3) as basic skeleton, densely makes feature.

[0021]

[Chemical Formula 8]

[0022] (In Formula,  $R_1$  to  $R_8$ , shows hydrogen atom, alkyl group and alkoxy group.  $R_9$  and  $R_{10}$ , display optionally substituted phenyl group, naphthyl group and biphenyl group which are chosen from alkyl group and alkoxy group.

[0023]

[Embodiment of Invention] Blue light-emitting material of this invention, anthraquinone derivative and halogenated aryl compound reacting, water-eliminating cyclization by doing it acquires this is something which. for example anthraquinone derivative and halogenated aryl compound in diethyl ether solvent reacting making use of the butyl lithium, it can synthesize compound which it acquires under the acidic condition by water-eliminating cyclization doing making use of potassium iodide and phosphonic acid sodium.

[0024] Fluorescence of blue be able to expect blue light-emitting material which designates the anthracene ring of this invention as basic skeleton, from fact that anthracene ring itself gives out blue fluorescence, also it becomes possible to make light emission efficiency high with substituent which is introduced. In addition, when by fact that substituent is introduced, utilizing as thin film, also to improve it is possible thermal stability and stability over time. Furthermore, by fact that substituent which possesses charge

【0025】上記一般式(1)から(4)で示される本発明の青色発光材料において、 $R_1 \sim R_8$ は水素原子を始め、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基などに代表されるアルキル基(ここで飽和環状炭化水素基もアルキル基を含む)、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ターシャリーブトキシ基に代表されるアルコキシ基などの具体例を挙げることができる。 $R_1 \sim R_8$ は互いに同一でも異なっているても良い。

【0026】上記一般式(1)で示される本発明の青色発光材料において、 $R_9 \sim R_{10}$ は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基が挙げられる。

【0027】上記一般式(2)で示される本発明の青色発光材料において、 $R_9 \sim R_{12}$ は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基が挙げられる。

【0028】上記一般式(3)で示される本発明の青色発光材料において、 $R_9$ は、ヘテロ原子を少なくとも一つ以上含む複素環式化合物を示す。前記複素環式化合物の代表例としては、チオフェン環、オキサゾール環、オキサジアゾール環などが挙げられる。 $R_{10}$ は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基などが挙げられる。

【0029】上記一般式(4)で示される本発明の青色発光材料において、 $R_9 \sim R_{10}$ は、アルキル基、アルコキシ基から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基を示す。一般式(1)、(2)、(3)および(4)で表される発光材料の具体例として、次に示すものを挙げることができる。

【0030】

transport characteristic is introduced, as electric charge transport material simultaneously also it is possible to obtain material which bears function.

[0025]  $R_1$  to  $R_8$  alkyl group (Also saturated cyclic hydrocarbon group includes in alkyl group here.) which is represented in methyl group, the ethyl group, isopropyl group, tertiary butyl group, cyclohexyl group and trifluoromethyl group etc in addition to hydrogen atom, can list alkoxy group or other embodiment which is represented in methoxy group, the ethoxy group, isopropoxy group and tertiary butoxy group in blue light-emitting material of this invention which from above-mentioned General Formula (1) is shown with (4).  $R_1$  to  $R_8$  is good being being mutually same, differing.

[0026] As for  $R_9$  to  $R_{10}$ , you can list optionally substituted naphthyl group, anthryl group, phenanthryl group, the biphenyl group and terphenyl group which are chosen from alkyl group and alkoxy group in the blue light-emitting material of this invention which is shown with above-mentioned General Formula (1).

[0027] As for  $R_9$  to  $R_{12}$ , you can list optionally substituted phenyl group, naphthyl group, anthryl group, the phenanthryl group, biphenyl group and terphenyl group which are chosen from alkyl group and the alkoxy group in blue light-emitting material of this invention which is shown with the above-mentioned General Formula (2).

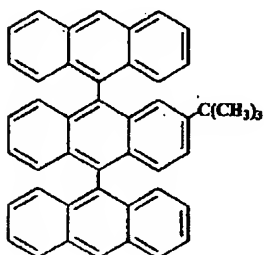
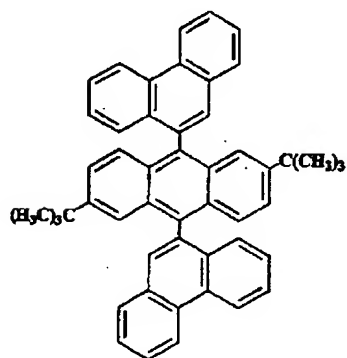
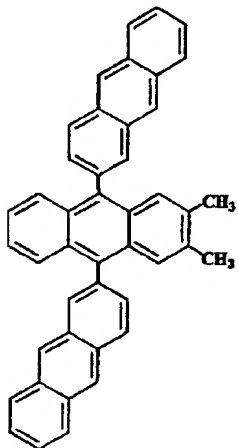
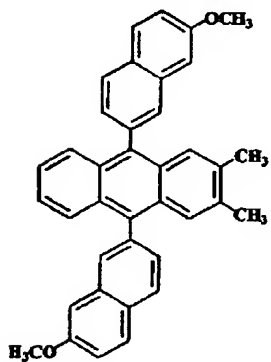
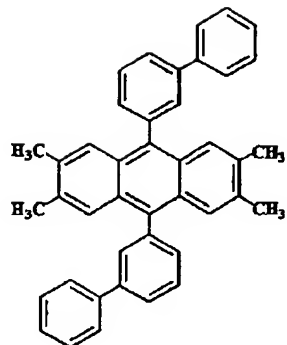
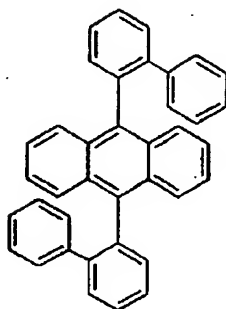
[0028]  $R_9$  shows heterocyclic compound which hetero atom at least one is included in the blue light-emitting material of this invention which is shown with above-mentioned general formula (3). As representative example of aforementioned heterocyclic compound, you can list thiophene ring, the oxazole ring and oxadiazole ring etc. As for  $R_{10}$ , you can list optionally substituted phenyl group, naphthyl group and biphenyl group etc which are chosen from alkyl group and alkoxy group.

[0029]  $R_9$  to  $R_{10}$ , shows optionally substituted phenyl group, naphthyl group and biphenyl group which are chosen from alkyl group and alkoxy group in blue light-emitting material of this invention which is shown with above-mentioned general formula (4). Those which are shown next as embodiment of light-emitting material which is displayed with general formula (1), (2) and (3) and (4), can be listed.

[0030]

【化9】

[Chemical Formula 9]

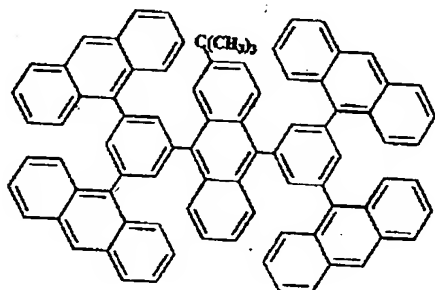
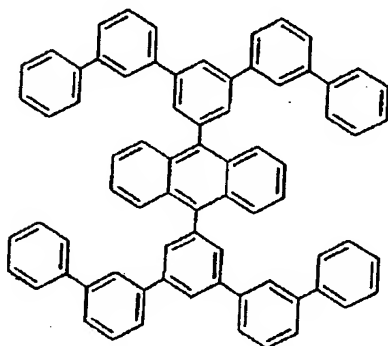
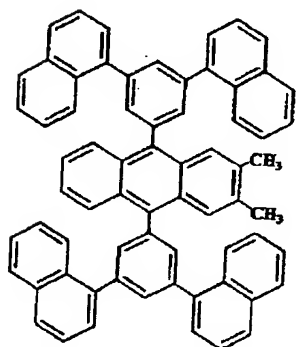
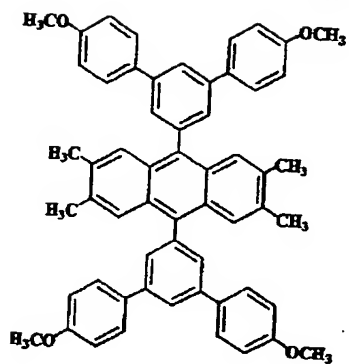
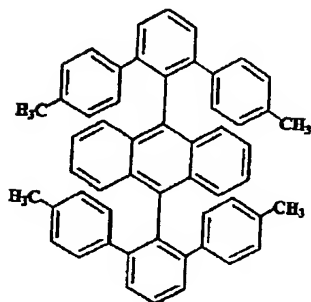


【0031】

[0031]

【化 10】

[Chemical Formula 10]

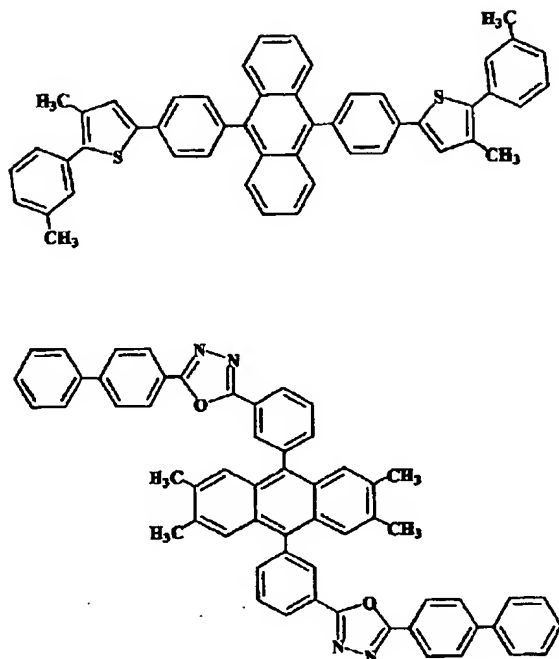


【0032】

[0032]

【化 11】

[Chemical Formula 11]



【0033】 以上示した本発明の青色発光材料は、他の電荷輸送材料や発光材料等と混合して用いることも可能である。

[0033] Above blue light-emitting material of this invention in which is shown, mixing with other electric charge transport material and light-emitting material, etc using is possible.

【0034】

[0034]

【実施例】 以下、本発明の実施例について説明する。

[Working Example(s)] You explain below, concerning Working Example of this invention.

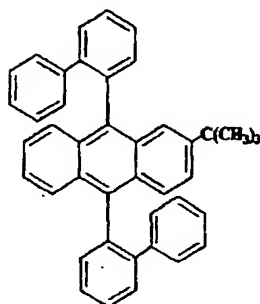
(実施例1) 窒素雰囲気中で、2-ブロモビフェニル 8.16g をジエチルエーテルに加え、これを氷冷しながら n-ブチリチウム 25ml (1.60mol/l) を滴下した。滴下後1時間撹拌した後、2-ターシャリーブチルアントラキノン 3.20g を加えたジエチルエーテル溶液を滴下し2時間撹拌した。反応終了、反応溶液に純水を投入し、有機層を抽出して得られた生成物を、良溶媒にトルエン、貧溶媒にヘキサンを用いた再結晶を行い精製した。次に、精製した化合物に酢酸を加え、これにヨウ化カリウム、ホスフィン酸ナトリウムを順次加え、1時間撹拌還流させた。得られた生成物はトルエン/ヘキサンを用いた再結晶を行い精製することにより、下記化学式に示す、白色粉末状のアントラセン誘導体を得た。

(Working Example 1) While in nitrogen atmosphere, ice cooling doing this 2-bromo biphenyl 8.16g in addition to the diethyl ether, it dripped n-butyl lithium 25 ml (1.60 mol/l). After dripping 1 hour after agitating, it dripped diethyl ether solution which adds 2-tertiary butyl anthraquinone 3.20g and 2 hours agitated. It threw pure water to reaction termination and reaction solution, extracted organic layer and the product which is acquired, it did recrystallization which uses hexane for the toluene and poor solvent in good solvent and refined. Next, sequential it added potassium iodide and phosphinic acid sodium to compound which was refined in this including acetic acid, 1 hour agitation circulation did. product which is acquired it does recrystallization which uses the toluene / hexane and it shows in below-mentioned Chemical Formula by refining, anthracene derivative of white powder was acquired.

【0035】

[0035]

## 【化 12】



[Chemical Formula 12]

【0036】上記のようにして得られたアントラセン誘導体の質量分析測定（日本電子（株）社製 JMN SX102 を使用）を行い、目的化合物の分子イオンに相当する  $m/z$  538 のイオンピークが検出されたことから、アントラセン誘導体（化 7）の生成を確認した。図 1 にアントラセン誘導体の IR スペクトル（島津製作所（株）社製 FTIR-8100M を使用、KBr 錠剤法）を示す。

【0037】このアントラセン誘導体について、セイコー電子工業社製の DSC220C を用い、窒素雰囲気下、昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  の条件下でガラス転移点（ $T_g$ ）を測定した結果、 $74^\circ\text{C}$  であることが分かった。このアントラセン誘導体（化 7）は、結晶化ピークが見られなかったことから、高い経時安定性を示すアモルファス性の薄膜が期待できる。このアントラセン誘導体からなる蒸着膜を石英ガラス上に形成し、表面分析装置（理研計器（株）社製 AC-1 を使用）を用いてイオン化ポテンシャルを測定した結果、 $5.97\text{ eV}$  であることが分かった。

【0038】上記と同様な薄膜を用いアントラセン誘導体の蛍光（PL）スペクトル測定（島津製作所（株）社製 RF5000 を使用）を行った結果、このアントラセン誘導体は、 $423$  および  $444\text{ nm}$  にピークを有する青色の蛍光を発する材料であることを確認した。

【0039】（実施例 2）窒素雰囲気中で、9-ブロモフェナントレン  $10.3\text{ g}$  をジエチルエーテルに加え、これを氷冷しながら  $n$ -ブチルリチウム  $28\text{ ml}$  を滴下した。滴下後 1 時間撹拌した後、2-ターシャリーブチルアントラキノン  $4.00\text{ g}$  を加えたジエチルエーテル溶液を滴下し、2 時間撹拌した。反応終了、反応溶液に純水を投入し、有機層を抽出して得られた生成物をトルエン、貧溶媒にヘキサンを用いた再結晶で精製した。

【0036】 Mass analysis measurement ( Jeol Ltd. (DB 69-056-5023) supplied JMN SX102 use) of anthracene derivative which it acquires as description above was done, from fact that ion peak of  $m/z$  538 which issuitable to molecular ion of target compound is detected, formation of anthracene derivative (Chemical Formula 7) was verified. IR spectrum ( Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747) supplied FTIR - 8100M is used, KBr pellet method ) of anthracene derivative is shown in Figure 1.

【0037】 Concerning this anthracene derivative, making use of DSC220C of Seiko Instruments Inc. (DB 69-058-2077) supplied, the result of measuring glass transition temperature ( $T_g$ ) under nitrogen atmosphere and under condition of the heating rate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  is  $74^\circ\text{C}$ , understood densely. As for this anthracene derivative (Chemical Formula 7), from fact that you could not see crystallization peak, you can expect thin film of amorphous which shows high stability over time. vapor deposited film which consists of this anthracene derivative was formed on quartz glass, the result of measuring ionization potential making use of surface analysis equipment ( Riken Keiki Co. Ltd. (DB 69-057-3670) supplied AC - 1 use) is  $5.97\text{ eV}$ , understood densely.

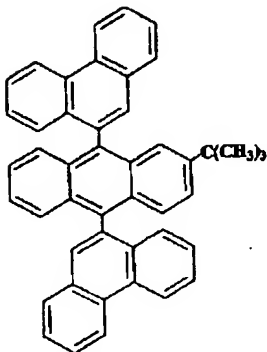
【0038】 Result of doing fluorescence (PL) spectral measurement ( Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747) supplied RF5000 use) of anthracene derivative making use of the thin film which is similar to description above this anthracene derivative, is material which gives out fluorescence of blue which possesses peak in the  $423$  and  $444\text{ nm}$ , you verified densely.

【0039】 (Working Example 2) While in nitrogen atmosphere, ice cooling doing this 9 - bromo phenanthrene  $10.3\text{ g}$  in addition to the diethyl ether, it dripped  $n$ -butyl lithium  $28\text{ ml}$ . After dripping 1 hour after agitating, it dripped diethyl ether solution which adds 2 - tertiary butyl anthraquinone  $4.00\text{ g}$ , 2 hours agitated. pure water was thrown to reaction termination and reaction solution, organic layer was extracted and product which is acquired was refined with recrystallization which uses

【0040】精製した化合物に酢酸を加え、次にヨウ化カリウム、ホスフィン酸ナトリウムを加え、1時間搅拌還流させた。得られた生成物はトルエンを用いた再結晶を行って精製することにより、下記化学式に示す、白色粉末状のアントラセン誘導体を得た。

【0041】

【化13】



【0042】上記のようにして得られたアントラセン誘導体の質量分析測定を行い、目的化合物の分子イオンに相当する $m/z$  586のイオンピークが検出されたことから、アントラセン誘導体の生成を確認した。図2にアントラセン誘導体のIRスペクトル(KBr錠剤法)を示す。

【0043】このアントラセン誘導体を、窒素雰囲気下、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件下でガラス転移点( $T_g$ )を測定した結果、 $190^{\circ}\text{C}$ であることが分かった。実施例1のアントラセン誘導体と比較した結果、導入する置換基によって、 $T_g$ が大きく変化することが確認できた。

【0044】このアントラセン誘導体からなる蒸着膜を石英ガラス上に形成し、表面分析装置を用いてイオン化ポテンシャルを測定した結果、 $5.90\text{ eV}$ であることが分かった。

【0045】上記と同様な薄膜を用いアントラセン誘導体の蛍光(PL)スペクトル測定を行った結果、このアントラセン誘導体は $443\text{ nm}$ にピークを有する青色の蛍光を発する材料であることが分かった。

【0046】(実施例3) 窒素雰囲気中で、5'-ブromo-1,1':3',1''-ターフェニル7.53gをジエチルエーテルに加え、これを氷冷しながら

hexane for toluene and poor solvent.

[0040] Including acetic acid, next 1 hour agitation circulation it did in the compound which it refined including potassium iodide and phosphinic acid sodium. doing recrystallization which uses toluene, it shows product which is acquired in below-mentioned Chemical Formula by refining, anthracene derivative of white powder was acquired.

[0041]

[Chemical Formula 13]

[0042] It measured anthracene derivative which it acquires as description above mass analysis, from fact that ion peak of  $m/z$  586 which is suitable to the molecular ion of target compound is detected, it verified formation of the anthracene derivative. IR spectrum (KBr pellet method) of anthracene derivative is shown in Figure 2.

[0043] This anthracene derivative, result of measuring glass transition temperature ( $T_g$ ) under nitrogen atmosphere and under condition of rate of temperature increase  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  is  $190^{\circ}\text{C}$ , understood densely. As for result of comparing with anthracene derivative of Working Example 1, with the substituent which is introduced, it changes you could verify  $T_g$  largely densely.

[0044] Vapor deposited film which consists of this anthracene derivative was formed on quartz glass, the result of measuring ionization potential making use of surface analysis equipment is  $5.90\text{ eV}$ , understood densely.

[0045] As for result of doing fluorescence (PL) spectral measurement of anthracene derivative making use of the thin film which is similar to description above, as for this anthracene derivative it is a material which gives out fluorescence of blue which possesses peak in  $443\text{ nm}$ , understood densely.

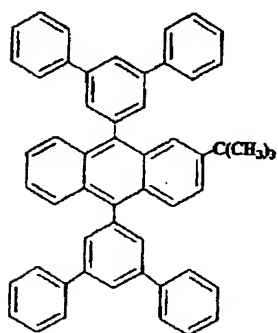
[0046] (Working Example 3) While in nitrogen atmosphere, ice cooling doing this 5'-bromo-1,1':3',1''-terphenyl 7.53g in addition to diethyl ether, it dripped n-

ブチリチウム 18 ml を滴下した。滴下後 1 時間攪拌した後、2-ターシャリーブチルアントラキノン 2.11 g を加えたジエチルエーテル溶液を滴下し、2 時間攪拌した。反応終了、反応溶液に純水を投入し、有機層を抽出して得られた生成物を、良溶媒にトルエン、貧溶媒にヘキサンを用いて再結晶精製した。

【0047】精製した化合物に酢酸を加え、次にヨウ化カリウム、ホスフィン酸ナトリウムを加え、1 時間攪拌還流させた。得られた生成物はトルエン/ヘキサンを用いた再結晶を行い精製することにより、下記化学式に示す、白色粉末状のアントラセン誘導体を得た。

【0048】

【化 14】



【0049】上述のようにして得られたアントラセン誘導体の質量分析測定を行い、目的化合物の分子イオンに相当する  $m/z$  690 のイオンピークが検出されたことから、アントラセン誘導体の生成を確認した。図 3 にアントラセン誘導体 (化 9) の NMR スペクトルを示す。

【0050】このアントラセン誘導体について、窒素雰囲気下、昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  の条件下でガラス転移点 ( $T_g$ ) を測定した結果、 $130^\circ\text{C}$  であることが分かった。このアントラセン誘導体は、結晶化ピークが見られなかったことから、高い経時安定性を示すアモルファス性の薄膜が期待できる。

【0051】このアントラセン誘導体からなる蒸着膜を石英ガラス上に形成し、表面分析装置を用いてイオン化ポテンシャルを測定した結果、 $5.83\text{ eV}$  であることが分かった。

【0052】上記と同様な薄膜を用いアントラセン誘導体の蛍光 (PL) スペクトル測定を行った結果、このアントラセン誘導体は、 $453\text{ nm}$  にピークを有す

butyl lithium 18 ml. After dripping 1 hour after agitating it dripped diethyl ether solution which adds 2-tertiary butyl anthraquinone 2.11 g, 2 hours agitated. pure water was thrown to reaction termination and reaction solution, organic layer was extracted and product which is acquired, in good solvent recrystallization was refined in toluene and poor solvent making use of hexane.

[0047] Including acetic acid, next 1 hour agitation circulation it did in the compound which it refined including potassium iodide and phosphinic acid sodium product which is acquired it does recrystallization which uses the toluene / hexane and it shows in below-mentioned Chemical Formula by refining, anthracene derivative of white powder was acquired.

[0048]

[Chemical Formula 14]

[0049] It measured anthracene derivative which it acquires above-mentioned way mass analysis, from fact that ion peak of  $m/z$  690 which is suitable to the molecular ion of target compound is detected, it verified formation of the anthracene derivative. nmr spectrum of anthracene derivative (Chemical Formula 9) is shown in Figure 3.

[0050] Concerning this anthracene derivative, result of measuring glass transition temperature ( $T_g$ ) under the nitrogen atmosphere and under condition of rate of temperature increase  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  is  $130^\circ\text{C}$ , understood densely. As for this anthracene derivative, from fact that you could not see crystallization peak, you can expect thin film of amorphous which shows high stability over time.

[0051] Vapor deposited film which consists of this anthracene derivative was formed on quartz glass, the result of measuring ionization potential making use of surface analysis equipment is  $5.83\text{ eV}$ , understood densely.

[0052] As for result of doing fluorescence (PL) spectral measurement of anthracene derivative making use of the thin film which is similar to description above, as for



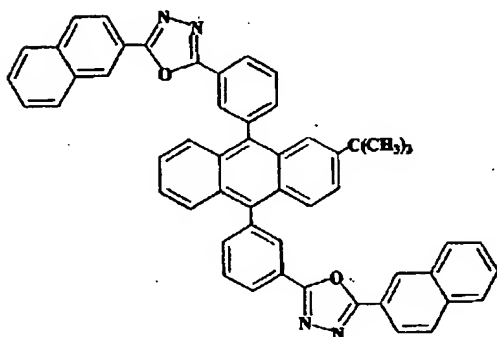
る青色の蛍光を発する材料であることが分かった。

【0053】（実施例4）窒素雰囲気中で、2-(3-ブロモフェニル)-5-(2-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール9.83gをTHFに加え、これにn-ブチルリチウム22mlを滴下した。滴下後1時間撹拌した後、2-ターシャリーブチルアントラキノン2.65gを滴下し、2時間撹拌した。得られた生成物を良溶媒にトルエン、貧溶媒にヘキサンを用いた再結晶で精製した。

【0054】精製した化合物に酢酸を加え、次にヨウ化カリウム、ホスフィン酸ナトリウムを加え、1時間撹拌還流させた。得られた生成物はトルエン/ヘキサンを用いた再結晶を行い精製することにより、下記化学式に示す、白色粉末状のアントラセン誘導体を得た。

【0055】

【化15】



【0056】上述のようにして得られたアントラセン誘導体の質量分析測定を行い、目的化合物の分子イオンに相当する $m/z$  774のイオンピークが検出されたことから、アントラセン誘導体の生成を確認した。図4にアントラセン誘導体のNMRスペクトルを示す。

【0057】このアントラセン誘導体について、窒素雰囲気下、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件下でガラス転移点( $T_g$ )を測定した結果、 $147^{\circ}\text{C}$ であることが分かった。このアントラセン誘導体は、結晶化ピークが見られなかったことから、高い経時安定性を示すアモルファス性の薄膜が期待できる。

【0058】このアントラセン誘導体からなる蒸着膜を石英ガラス上に形成し、表面分析装置を用いてイオン化ポテンシャルを測定した結果、 $5.88\text{ eV}$ であることが分かった。

this anthracene derivative, it is a material which gives out fluorescence of blue which possesses the peak in 453 nm, understood densely.

[0053] (Working Example 4) In nitrogen atmosphere, n-butyl lithium 22 ml was dripped to this 2-(3-bromophenyl)-5-(2-naphthyl)-1,3,4-oxadiazole 9.83g in addition to the THF. After dripping 1 hour after agitating, it dripped 2-tertiary butyl anthraquinone 2.65g, the 2 hours agitated. product which is acquired was refined with recrystallization which uses hexane for toluene and poor solvent in good solvent.

[0054] Including acetic acid, next 1 hour agitation circulation it did in the compound which it refined including potassium iodide and phosphonic acid sodium. product which is acquired it does recrystallization which uses the toluene/hexane and it shows in below-mentioned Chemical Formula by refining, anthracene derivative of white powder was acquired.

[0055]

[Chemical Formula 15]

[0056] It measured anthracene derivative which it acquires above-mentioned way mass analysis, from fact that ion peak of  $m/z$  774 which is suitable to the molecular ion of target compound is detected, it verified formation of the anthracene derivative. nmr spectrum of anthracene derivative is shown in Figure 4.

[0057] Concerning this anthracene derivative, result of measuring glass transition temperature ( $T_g$ ) under the nitrogen atmosphere and under condition of rate of temperature increase  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  is  $147^{\circ}\text{C}$ , understood densely. As for this anthracene derivative, from fact that you could not see crystallization peak, you can expect thin film of amorphous which shows high stability over time.

[0058] Vapor deposited film which consists of this anthracene derivative was formed on quartz glass, the result of measuring ionization potential making use of surface analysis equipment is  $5.88\text{ eV}$ , understood densely.

【0059】上記と同様な薄膜を用いアントラセン誘導体の蛍光(PL)スペクトル測定を行った結果、このアントラセン誘導体は、445nmにピークを有する青色の蛍光を発する材料であることが分かった。

【0060】上記実施例のアントラセン環を基本骨格とする青色発光材料は、置換基を導入することで、ガラス転移点および結晶性を変化させることができ、熱安定性に優れ、結晶化しにくい経時安定性の良好な薄膜を得ることができる。

【0061】

【発明の効果】以上示したように、本発明によると、様々な置換基を導入したアントラセン環を基本骨格とする材料を用いた発光部位を構成することにより、高い耐熱性、高い経時安定性を有する結晶化しにくいアモルファス性の薄膜を得ることができる。これにより、熱安定性および耐久性の高い発光素子が期待できる。

【0062】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係わる発光材料のIRスペクトルを示す説明図。

【図2】本発明の実施例2に係わる発光材料のIRスペクトルを示す説明図。

【図3】本発明の実施例3に係わる発光材料のNMRスペクトルを示す説明図。

【図4】本発明の実施例4に係わる発光材料のNMRスペクトルを示す説明図。

[0059] As for result of doing fluorescence (PL) spectral measurement of anthracene derivative making use of the thin film which is similar to description above, as for this anthracene derivative, it is a material which gives out fluorescence of blue which possesses the peak in 445 nm, understood densely.

[0060] Blue light-emitting material which designates anthracene ring of above-mentioned Working Example as the basic skeleton changes, by fact that substituent is introduced, glass transition temperature and crystallinity densely to be possible, it is superior in heat stability, it can acquire satisfactory thin film of stability over time which crystallization it is difficult to do.

[0061]

[Effects of the Invention] As above shown, crystallization which possesses high heat resistance and high stability over time, by forming light emitting site which uses material which designates the anthracene ring which introduces various substituent as basic skeleton with this invention, the thin film of amorphous which it is difficult to do can be acquired. Because of this, you can expect luminescent element where thermal stability and the durability are high.

[0062]

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] Explanatory diagram which shows IR spectrum of light-emitting material which relates to the Working Example 1 of this invention.

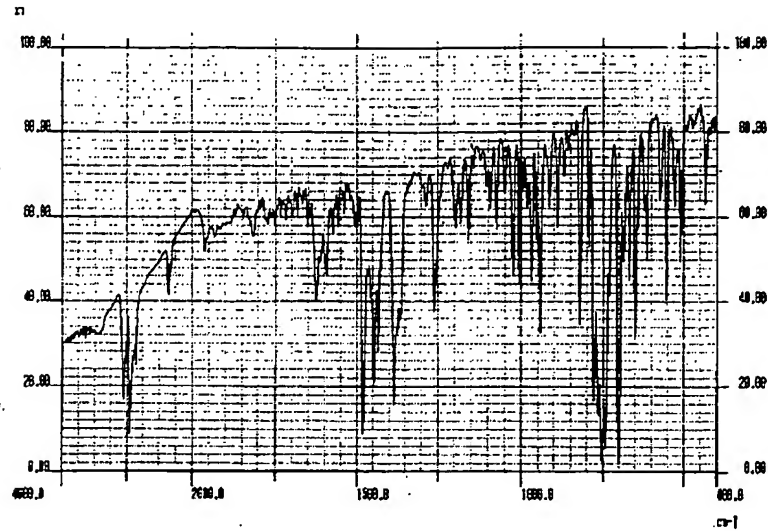
[Figure 2] Explanatory diagram which shows IR spectrum of light-emitting material which relates to the Working Example 2 of this invention.

[Figure 3] Explanatory diagram which shows NMR spectrum of light-emitting material which relates to the Working Example 3 of this invention.

[Figure 4] Explanatory diagram which shows NMR spectrum of light-emitting material which relates to the Working Example 4 of this invention.

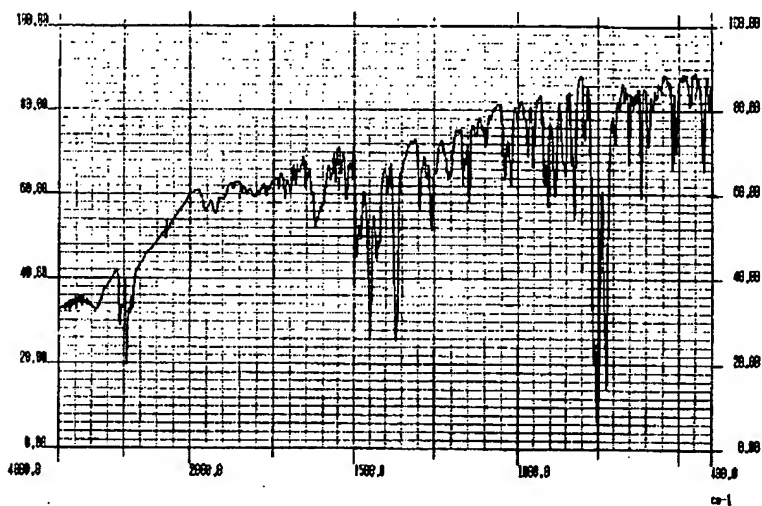
【図 1】

[Figure 1]



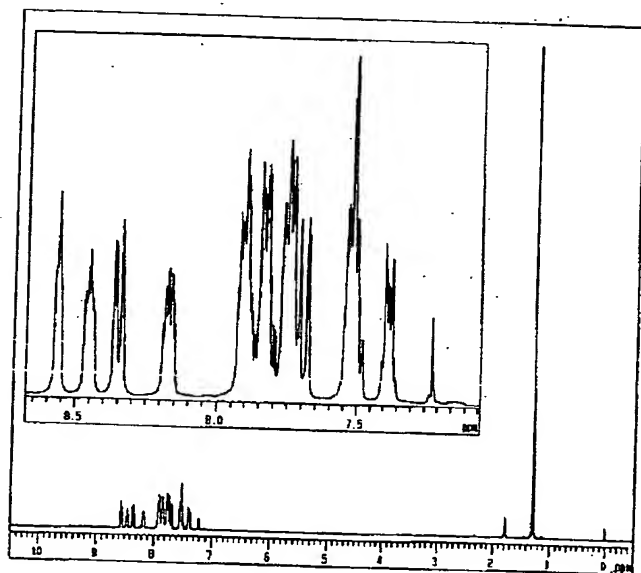
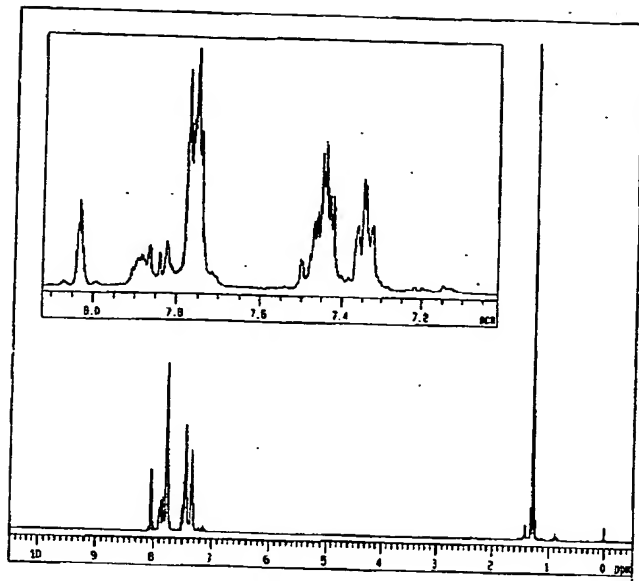
【図 2】

[Figure 2]



【図 3】

[Figure 3]



【図 4】

[Figure 4]